

⑤1

Int. Cl. 2:

G 11 B 5-84

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

H 01 F 10-00

B 05 D 5-12



DT 2461 201 A1

①1

# Offenlegungsschrift 24 61 201

②1

Aktenzeichen: P 24 61 201.9

②2

Anmeldetag: 23. 12. 74

④3

Offenlegungstag: 10. 7. 75

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

27. 12. 73 Japan 144367-73

⑤4

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials

⑦1

Anmelder:

Fuji Photo Film Co., Ltd., Ashigara, Kanagawa (Japan)

⑦4

Vertreter:

Liedl, G., Dipl.-Phys.; Nöth, H., Dipl.-Phys.; Zeitler, G., Dipl.-Ing.;  
Pontani, H., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München u. 8752 Kleinostheim

⑦2

Erfinder:

Kitamoto, Tatsuji; Yamada, Yasuyuki; Sasazawa, Koji; Akashi, Goro;  
Odawara, kanagawa (Japan)

Best Available Copy

DT 2461 201 A1

A 7039

Fuji Photo Film Co., Ltd.

210, Nakanuma, Minami-Ashigara-shi, Kanagawa-ken / Japan

Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials, insbesondere auf ein Verfahren zur Steigerung der Empfindlichkeit eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials.

Der magnetische Anlaßeffekt zur Steigerung der Empfindlichkeit eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials war bisher bekannt, wie in "Theory and Application of Ferrites" von T. Takei, Kap. 2, Seiten 24 bis 27, und in den japanischen Patentveröffentlichungen 5927/1961 und 18282/1961 erwähnt. In der letzteren Veröffentlichung ist ausgeführt, daß ein magnetisches Band bereitet wird, indem man Ferritpartikel mit einem Gehalt an 0,2 bis 35 Atom % Kobalt verwendet und dem magnetischen Anlassen in einem Temperaturbereich von 50 bis 300°C unterwirft, innerhalb welchem das Band sich nicht verschlechtert, wodurch die Empfindlichkeit in Richtung des magnetischen Anlassens auf das 1,5-fache bzw. das mehrfache der Empfindlichkeit in vertikaler Richtung hierzu gesteigert wird. Es ist auch bekannt, daß ein magnetisches Band unter Deformierung leidet, wenn es hoher Temperatur ausgesetzt wird und es ist dies nicht gebräuchlich, insbesondere als magnetisches Aufzeichnungsmedium, weil der Träger des magnetischen Bandes zwar aus relativ wärmebeständigem Material wie Poly-

Äthylenterephthalat, Polyäthylennaphthalat, Celluloseacetat oder Polyvinylchlorid besteht, jedoch eine geringe Dicke aufweist. Daher wird das magnetische Anlassen gewöhnlich innerhalb eines beträchtlich niedrigen Temperaturbereichs durchgeführt, was aber zu einer raschen Mäßigung und Verschlechterung führt. Daher besitzt diese Methode keine praktische Anwendung.

Erfindungsgemäß soll daher ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial geschaffen werden, welches anhaltende und ausgezeichnete Empfindlichkeit besitzt. Ferner soll erfindungsgemäß ein Verfahren zum magnetischen Anlassen in einem statischen magnetischen Feld geschaffen werden. Ferner soll erfindungsgemäß ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial einer magnetischen Aufzeichnungsschicht des Übertragungstyps mit hoher Empfindlichkeit geschaffen werden.

Die oben beschriebenen Ziele können erreicht werden durch ein Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials, welches sich dadurch kennzeichnet, daß man einen magnetischen Streifen erhitzt, preßt und so auf einen Träger, beispielsweise ein Diagrammblatt, überträgt, wobei auf das durchgeführte Erhitzen und Pressen eine magnetische Anlaßbehandlung in einem Magnetfeld folgt und zwar in einer Richtung, in welcher eine magnetische Aufzeichnung durchgeführt wird.

Bei der Herstellung eines magnetischen Diagrammblattes ist es bekannt, daß eine thermoplastische magnetische Schicht bzw. eine magnetische Schicht mit einer in der Hitze schmelzbaren Haftschiicht, wobei diese magnetischen Schichten sich jeweils auf einem zeitweiligen Träger wie Polyäthylenterephthalat befinden, auf einen Träger wie Papier oder Polyvinylchlorid aufgelegt, dann erhitzt und übertragen wird. Während der gleichen Zeit liegen die Bedingungen des Erhitzens und Pressens, welche vom Verwendungszweck abhängig sind, gewöhnlich innerhalb der Bereiche von 50 bis 300°C bzw. 3 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>, wonach das magnetische Diagrammblatt fünf Minuten bis 3 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt wird.

Nunmehr wurde gefunden, daß der magnetische Anlaßeffekt in solchen magnetischen Diagrammblättern bzw. in solchen magnetischen Karten sehr groß ist, da solche Karten durch Erhitzen und Pressen bei beträchtlichen Temperaturen und Drucken gebildet und dann, damit sich ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial ergibt, allmählich eine lange Zeitspanne angelassen werden.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Erzeugen eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials, wird das magnetische Anlassen bei höherer Temperatur und höherem Druck durchgeführt als bisher angewandt wurde, wenn eine magnetische Schicht auf einem zeitweiligen Träger gebildet und dann auf einen wirklichen Träger übertragen wird, oder wenn die Bildung nach der Übertragung bewirkt wird, wodurch die Empfindlichkeit in einer Richtung gesteigert werden kann, in welcher die magnetische Aufzeichnung durchgeführt werden soll. Das Merkmal der erfindungsgemäßen Methode besteht in dem Verwenden eines speziellen ferromagnetischen feinen Ferritpulvers und in dem Bewirken des Erhitzens und Abkühlens in einem magnetischen Feld unter Druck, wobei ein ausgezeichnetes magnetisches Aufzeichnungsmaterial erhalten wird.

Da die erfindungsgemäße Methode, im Vergleich zum magnetischen Anlassen unter Verwendung nur eines magnetischen Feldes und Hitze, unter Druck durchgeführt wird, kann die remanente magnetische Kraftliniendichte bemerkenswert gesteigert und stabilisiert werden und ein magnetisches Aufzeichnungsmaterial kann dem magnetischen Anlassen ohne Deformierung unterworfen werden, sodaß man eine sehr glatte, erwünschte magnetische Karte erhält. Wenn erforderlich, kann man eine ungewöhnliche Form erhalten, beispielsweise eine solche mit einer unebenen Oberfläche. Wegen des erfindungsgemäßen Pressens tritt geringe Deformierung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials ein und daher kann man das Erhitzen bis zu einer höheren Temperatur durchführen als bisher, sodaß der magnetische Anlaßeffekt weiter gesteigert werden kann. Dies ist insbesondere wirksam für magnetische Blätter.

Beispiele für feine magnetische Pulver, welche für die erfindungsgemäße Praxis geeignet sind, sind Maghemit ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) mit Kobaltzumischung, Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) mit Kobaltzumischung, und Berthollid-ferrioxyd ( $\text{FeOx}$ :  $1,22 < x < 1,50$ ) mit Kobaltzumischung einer Korngröße von nicht mehr als 10 Mikron. Gewöhnlich ist Kobalt in einer Menge von 0,2 bis 35 Atom % enthalten. Zusätzlich zu Kobalt können in diese ferromagnetischen Materialien Mangan, Chrom, Nickel und Zink als dritte Komponente in einer Menge von etwa 0,1 bis 20 Atom % einverleibt werden.

Die erfindungsgemäße magnetische Aufzeichnungsschicht kann zur Herstellung der Aufzeichnungsmedien mit dem oben beschriebenen, feinen magnetischen Pulver und verschiedenen Materialien kombiniert werden.

Zu Bindermaterialien, welche in Kombination mit dem erfindungsgemäßen ferromagnetischen Material verwendet werden können, zählen an sich bekannte thermoplastische oder wärmehärtende Harze.

Thermoplastische Harze sind diejenigen mit einer Erweichungstemperatur von nicht höher als etwa  $150^\circ\text{C}$ , mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 10 000 bis 200 000, und mit einem Polymerisationsgrad von etwa 300 bis 1000. Zu ihnen zählen beispielsweise Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymere, Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Copolymere, Vinylchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Acrylsäureester/Acrylnitril-Copolymere, Acrylsäureester/Vinylidenchlorid-Copolymere, Acrylsäureester/Styrol-Copolymere, Methacrylsäureester/Acrylnitril-Copolymere, Methacrylsäureester/Vinylidenchlorid-Copolymere, Methacrylsäureester/Styrol-Copolymere, Urethanelastomere, Polyvinylidenfluorid, Vinylidenchlorid/Acrylnitril-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere, Polyamide, Poly(vinylbutyral), Cellulosederivate wie Celluloseacetat-butyrat, Cellulosediacetat, Cellulosetriacetat, Cellulosepropionat, Nitrocellulose, usw., Styrol/Butadien-Copolymere, Polyesterharze, Chlorvinyläther/Acrylsäureester-Copolymere, Aminoharze, verschiedene thermoplastische Harze auf der Basis synthetischen Kautschuks und deren Gemische.

Die Verwendung dieser Harze ist in den folgenden japanischen Patentveröffentlichungen 6877/1962, 12528/1964, 19282/1964, 5349/1965, 20907/1965, 9463/1966, 14059/1966, 16985/1966, 6428/1967, 11621/1967, 4623/1968, 15206/1968, 2889/1969, 17947/1969, 18232/1969, 14020/1970, 14500/1970, 18573/1972, 22063/1972, 22064/1972, 22068/1972, 22069/1072, 22070/1972 und 27886/1972, sowie in den USA-Patentschriften 3 144 352, 3 419 420, 3 499 789 und 3 713 887 usw. beschrieben.

Geeignete wärmehärtende Harze, welche verwendet werden können, sind diejenigen, welche ein Molekulargewicht von nicht größer als etwa 200 000 besitzen wenn sie in einem Überzugsgemisch vorhanden sind, und welche ein Netzwerk mit unbestimmtem Molekulargewicht durch Kondensations- oder Additionsreaktion bilden. Ferner sind diejenigen bevorzugt, welche bis zur chemischen Zersetzung nicht erweichen oder schmelzen. Spezifische Beispiele sind: Phenolharze, Epoxydharze, härtbare Polyurethanharze, Melaminharze, Harnstoffharze, Alkydharze, Siliconharze, reaktionsfähige Acrylharze, Epoxyd-Polyamid-Harze, Gemische eines hochmolekularen Polyesterharzes mit einem Isocyanat-Vorpolymeren, Gemische von Methacrylsäureester-Copolymeren mit Diisocyanat-Vorpolymeren, Gemische von Polyester-Polyolen mit Polyisocyanaten, Harnstoff-Formaldehyd-Harze, Gemische von niedermolekularem Glycol mit hochmolekularem Diol-triphenylmethan-triisocyanat, Polyamideharze und deren Gemische.

Die Verwendung dieser Harze ist in den folgenden japanischen Patentveröffentlichungen 8103/1964, 9779/1965, 7192/1966, 8016/1966, 14275/1966, 18179/1967, 12081/1968, 28023/1969, 14501/1970, 24902/1970, 13103/1971, 22065/1972, 22066/1972, 22067/1972, 22072/1972, 22073/1972, 28045/1972, 28048/1972 und 28922/1972, sowie in den USA-Patentschriften 3 144 353, 3 320 090, 3 437 510, 3 597 273, 3 781 210 und 3 781 211 usw. beschrieben.

Diese Harzbinder können einzeln oder in Kombination angewandt werden und man kann weitere Zusätze verwenden. Das Mischverhältnis zwischen dem ferromagnetischen Pulver und dem Binder be-

trägt etwa 100:10 bis 10:200, bezogen auf das Gewicht, vorzugsweise 100:25 bis 100:120, bezogen auf das Gewicht.

Typische Zusätze sind ein Dispergiermittel, Schmiermittel und Schleifmittel. Zu Dispergiermitteln zählen: Caprylsäure, Capronsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oleinsäure, Elaidinsäure, Linolsäure, Linolensäure, Stearolsäure, von denen alle etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen und die allgemeine Formel  $R_1COOH$  besitzen (in welcher  $R_1$  eine Alkylgruppe mit etwa 11 bis 17 Kohlenstoffatomen bedeutet;) ein Fettsäureester mit der allgemeinen Formel  $R_2COOR_3$ , wobei  $R_2$  und  $R_3$  jeweils eine Alkylgruppe mit 1 bis etwa 12 Kohlenstoffatomen darstellen, wozu Äthylacetat, Butylacetat, Äthylpropionat, Methylbutyrat, Äthylcaprylat, Propyllaurat usw. zählen; eine Metallseife, welche aus einem Salz eines Alkalimetalls (beispielsweise Natrium, Kalium usw.) oder eines Erdalkalimetalls (beispielsweise Magnesium, Kalzium usw.) der oben angegebenen Fettsäuren besteht; Lecithin usw. Ferner können ein höherer Alkohol mit etwa 12 bis 24 Kohlenstoffatomen wie Laurylalkohol, Pentadecylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Nonadecylalkohol usw. und deren Schwefelsäureester verwendet werden. Ein solches Dispergiermittel kann in einer Menge von etwa 1 bis 20 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Binders einverleibt werden.

Zu geeigneten Schmiermitteln zählen: Siliconöl, Graphit, Molybdändisulfid, Wolframdisulfid, ein Fettsäureester aus einer Monocarbon-Fettsäure mit etwa 12 bis 16 Kohlenstoffatomen und einem einwertigen Alkohol mit etwa 3 bis 12 Kohlenstoffatomen, ein Fettsäureester aus einer Monocarbonsäure mit mehr als etwa 17 Kohlenstoffatomen und einem einwertigen Alkohol, welcher einen Ester mit etwa 15 bis 28 Gesamtkohlenstoffatomen bildet. Zu geeigneten Fettsäureestern zählen: Äthylcaprylat, Äthylaurat, Propylmyristat, Methylpalmitat, Äthylstearat, Amylstearat, Äthylbehenat, Äthyloleat, Propyllinoat, Methyllinoat usw. Ein solches Schmiermittel kann mit etwa 0,2 bis 20 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Binders verwendet werden. Das Schmiermit-

tel betreffende Beschreibungen findet man in der japanischen Patentveröffentlichung 23889/1968, in den japanischen Patentanmeldungen 28647/1967 und 81543/1968, in den USA-Patentschriften 3 470 021, 3 492 235, 3 497 411, 3 523 086, 3 625 760, 3 630 772, 3 634 253, 3 647 539 und 3 687 725, im IBM Technical Disclosure Bulletin Band 9, Nr. 7, Seite 779, Dezember 1966, und in Elektronik 1961, Nr. 12, Seite 380 usw.

Was das Schleifmittel betrifft, können die herkömmlicherweise verwendeten Schleifmittel verwendet werden. Hierzu zählen: Aluminiumoxyd, geschmolzenes Aluminiumoxyd, Siliciumcarbid, Chromoxyd, Korund, synthetischer Korund, Diamant, synthetischer Diamant, Granat, Schmirgel (Hauptbestandteil Korund und Magnetit) usw. Eine bevorzugte Größe solchen Schleifmittels liegt im Bereich von im Durchschnitt etwa 0,1 bis 2 Mikron. Das Schleifmittel kann in einer Menge von etwa 1 bis 20 Gewichtsteilen je 100 Gewichtsteile des Binders anwesend sein. Beschreibungen von Schleifstoffen findet man in der japanischen Patentanmeldung 26749/1973, in den USA-Patentschriften 3 007 807, 3 041 196, 3 293 066, 3 630 910 und 3 687 725, in der britischen Patentschrift 1 145 349 und in der deutschen Patentschrift 853 211.

Eine magnetische Aufzeichnungsschicht kann gebildet werden, indem man die oben beschriebenen Komponenten in einem geeigneten organischen Lösungsmittelsystem auflöst oder dispergiert und man ein Substrat mit dem entstehenden Gemisch überzieht.

Das Substrat kann eine Dicke von etwa 5 bis 50 Mikron, vorzugsweise von 10 bis 40 Mikron, besitzen. Beispiele sind ein Polyester wie Poly(äthylenterephthalat), ein Polyolefin wie Polypropylen, ein Cellulosederivat wie Cellulosetriacetat, Cellulosediacetat usw., ein Polycarbonat usw.

Zu geeigneten Methoden des Überziehens eines Substrats mit einer magnetischen Aufzeichnungsschicht zählen verschiedene Überzugstechniken wie das Überziehen mit Luftrakel, das Überziehen mit Klingen, das Überziehen mit Luftmesser, Quetschüberziehen, Im-



prägnierungsüberziehen, Überziehen mit Umkehrrolle, Überziehen mit Übertragungsrolle, Gravierungsüberziehen, Gießüberziehen oder Sprühüberziehen. Andere Methoden können angewandt werden und sämtliche Methoden sind ausführlich in Coating Engineering, Seite 253 bis 277, Asakura Shoten, 20. März 1971, erläutert.

Zu organischen Lösungsmitteln, welche zum Überziehen verwendet werden können, zählen Ketone wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon; Alkohole wie Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol usw.; Ester wie Methylacetat, Äthylacetat, Butylacetat, Äthyllactat, Glycolacetat-Monoäthyläther usw.; Äther und Glycoläther wie Diäthyläther, Glycol-dimethyläther, Glycol-monoäthyläther, Dioxan, Tetrahydrofuran usw.; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylol usw.; chlorierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Äthylchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylchlorhydrin, Chloroform, Dichlorbenzol usw.; Dimethylsulfoxyd und Dimethylformamid. Eine geeignete Konzentration des ferromagnetischen Pulvers in der Überzugsmasse kann im Bereich von etwa 150 bis 500 g, vorzugsweise von 200 bis 450 g je kg Lösungsmittel liegen.

Beispiele von wirklichen Trägern bzw. Dauerträgern, welche verwendet werden können, sind Harzblätter bzw. -platten wie aus Polyvinylchlorid, Polycarbonat, Polyacrylnitril, Polystyrol, ABS-Harz, glasfaserverstärkte Polyester usw.; Metallbleche oder -platten wie solche aus Aluminium, Kupfer, rostfreiem Stahl usw. und Glasfolien bzw. -platten.

Was die Herstellungsbedingungen einer magnetischen Karte betrifft, so ist die Erhitzungstemperatur gewöhnlich 50 bis 300°C, vorzugsweise 120 bis 180°C, und der Druck gewöhnlich 3 bis 300 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise 30 bis 100 kg/cm<sup>2</sup>. Es ist erwünscht, das magnetische Anlassen so langsam wie möglich durchzuführen, doch beträgt die Anlaßzeit gewöhnlich 5 Minuten bis 3 Stunden. Jedoch kann das Erfindungsziel im wesentlichen erreicht werden in einer Anlaßzeit von etwa 10 bis 60 Minuten. Die Stärke eines verwendeten magnetischen Feldes beträgt 100 bis 3000 Gauß. Wo der

Kobaltgehalt gering ist, ist ein relativ schwaches magnetisches Feld, beispielsweise einer Stärke von 100 bis 200 Gauß, ausreichend, doch wo der Kobaltgehalt größer ist, benötigt man eine Stärke von 1500 bis 2000 Gauß.

Die Erfindung sei nunmehr eingehender in den folgenden Ausführungsbeispielen und Vergleichsbeispielen veranschaulicht. Es ist für den Fachmann selbstverständlich, daß die Verhältnisse, Bestandteile in den folgenden Rezepturen und die Reihenfolge der Arbeiten innerhalb des Rahmens der Erfindung modifiziert werden können. Daher sagen die folgenden Beispiele über den Rahmen der Erfindung nichts aus. Alle Teilangaben, Prozentangaben und dergleichen beziehen sich auf das Gewicht, wenn nichts anderes angegeben ist.

#### Beispiel 1

100 Teile eines magnetischen Materials aus kobalthaltigem Magnetit (Co-Gehalt = 2,5 Atom %, Korngröße =  $0,8 \times 0,2 \mu$ ), 45 Teile Vinylchlorid/Vinylidenchlorid-Copolymeres (Gewichtsverhältnis = 83/17, Polymerisationsgrad = 420) und 200 Teile eines Gemisches von Methyläthylketon/Toluol (1/1) werden in einer Kugelmühle mit 1 Teil Lecithin angemessen dispergiert und damit ein Überzug hergestellt auf der Oberfläche eines mit Schmiermittel überzogenen zeitweiligen Trägers aus Polyäthylenterephthalat einer Dicke von  $20 \mu$ , sodaß sich auf Trockenbasis eine Dicke von  $12 \mu$  ergibt. Die so auf dem zeitweiligen Träger erzeugte magnetische Schicht überträgt man thermisch auf einen Polyvinylchloridträger einer Dicke von 0,7 mm und dann preßt man bei  $150^{\circ}\text{C}$  unter  $50 \text{ kg/cm}^2$  15 Minuten, während man gleichzeitig ein durch Gleichstrom erzeugtes magnetisches Feld von 1000 Gauß in Aufzeichnungsrichtung der Karte anlegt, und die Karte läßt man magnetisch an mit einer Rate von  $5^{\circ}\text{C}$  je Minute bis auf Umgebungstemperatur ( $23^{\circ}\text{C}$ ). Die Koerzitivität,  $H_c$ , für die Aufzeichnungsrichtung beträgt 650 Oersted, die maximale Remanenzmagnetisierung, "Br max" beträgt 1200 Gauß, und das "Vierseitigkeitsverhältnis" (squareness ratio), "Br/Bm", beträgt 0,84.

Wenn andererseits aus dem gleichen überzogenen Blatt eines Karte in Abwesenheit des magnetischen Feldes hergestellt wird, so sind deren magnetische Eigenschaften  $H_c$  620 Oersted,  $Br_{max}$  910 Gauß und  $Br/B_m$  0,64. Die erfindungsgemäße Wirkung wird daraus ersichtlich, daß der Wert von  $Br_{max}$  um etwa 32% gesteigert ist. Außerdem ist die sich ergebende magnetische Karte sehr glatt, obwohl sie der hohen Temperatur ausgesetzt wurde.

Ähnliche andere magnetische Karten werden in analoger Weise wie oben beschrieben bereitet, wobei man jedoch die Erhitzungstemperatur, den Druck und die Zeit variiert ( Proben Nr. 3 bis 7). Die so erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt wobei die Probe Nr. 2 zum Vergleich gegeben ist:

Tabelle I

| Probe<br>Nr. | Tempe-<br>ratur<br>(°C) | Druck<br>(kg/cm <sup>2</sup> ) | Zeit<br>(Min.) | Magneti-<br>sches<br>Feld<br>(Gauß) | Anlaßge-<br>schwin-<br>digkeit<br>(°C/Min.) | $H_c$<br>(Oe) | $Br_{max}$<br>(Gauß) | $Br/B_m$ |
|--------------|-------------------------|--------------------------------|----------------|-------------------------------------|---|---------------|----------------------|----------|
| 1.           | 150                     | 50                             | 15             | 1000                                | 5   | 650           | 1200                 | 0,84     |
| 2.*          | 150                     | 50                             | 15             | -                                   | -   | 620           | 910                  | 0,64     |
| 3.           | 100                     | 200                            | 5              | 1000                                | 5   | 654           | 1180                 | 0,83     |
| 4.           | 100                     | 20                             | 24             | 1000                                | 23  | 655           | 1200                 | 0,84     |
| 5.           | 130                     | 16                             | 13             | 1000                                | 18  | 653           | 1190                 | 0,84     |
| 6.           | 180                     | 25                             | 8              | 1000                                | 32  | 660           | 1210                 | 0,84     |
| 7.           | 210                     | 23                             | 12             | 1000                                | 15  | 655           | 1210                 | 0,83     |

\*) Probe zum Vergleich

#### Beispiel 2

100 Teile eines magnetischen Materials aus Berthollid-ferrioxyd mit Co- und Mn-Zumischung ( $FeO_x$ ,  $X = 1,42$ ) (Co-Gehalt = 9 Atom % Mn-Gehalt = 3 Atom %, Korngröße =  $0,07\mu \times 0,07\mu$ ), 40 Teile Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymeres (Copolymerisationsverhältnis = 80/20, Polymersiationsgrad = 350), 5 Teile Dioctylphthalat-Weichmacher, 1 Teil Lecithin und 200 Teile eines Gemisches aus Methyläthylketon/Methylisobutylketon/Toluol, werden hinreichend

in einer Kugelmühle gemahlen, um eine Überzugsflüssigkeit zu bereiten und dann zieht man die Flüssigkeit auf einen an der Oberfläche mit Schmiermittel überzogenen zeitweiligen Träger aus Polyäthylenterephthalat von  $20\text{ }\mu$  auf, damit sich auf Trockenbasis eine Dicke von  $12\text{ }\mu$  ergibt. Das überzogene Blatt wird in einer Breite von 9,5 mm geschlitzt. Die magnetische Schicht überträgt man thermisch auf einen Polyvinylchloridträger einer Dicke von 0,7 mm und preßt dann 10 Minuten bei  $120^{\circ}\text{C}$  unter  $100\text{ kg/cm}^2$ , während man gleichzeitig ein durch Wechselstrom erregtes magnetisches Feld von 1500 Gauß anlegt. Dann behandelt man die magnetische Karte in ähnlicher Weise, wie dies in Beispiel 1 beschrieben ist. Die Koerzitivität,  $H_c$ , für die Aufzeichnungsrichtung beträgt 1100 Oersted, die maximale Remanenzmagnetisierung beträgt 900 Gauß und das Vierseitigkeitsverhältnis  $Br/B_m$  beträgt 0,86.

Bereitet man aus dem gleichen überzogenen Blatt eine Karte in Abwesenheit des magnetischen Feldes, so sind andererseits die magnetischen Eigenschaften der Karte:  $H_c$  900 Oersted,  $Br$  max 700 Gauß und  $Br/B_m$  0,67. Ferner besitzt die sich ergebende magnetische Karte eine sehr ausgezeichnete Oberflächeneigenschaft, obgleich sie der hohen Temperatur ausgesetzt war.

### Beispiel 3

100 Teile eines magnetischen Materials aus kobalthaltigem  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Co-Gehalt = 10 Atom %, Korngröße (Mittelwert) =  $0,5\text{ }\mu \times 0,08\text{ }\mu$ ), 30 Teile Cellulosenitrat (RS1/2), 250 Teile eines Gemisches aus Butylacetat/Äthylacetat (1/1) und 10 Teile Triphenylphosphat, werden hinreichend in einer Kugelmühle gemahlen, um eine Überzugsflüssigkeit zu bereiten, und dann wird diese auf einen zeitweiligen Polyäthylenterephthalatträger von  $20\text{ }\mu$ , dessen Oberfläche mit Schmiermittel überzogen ist, aufgezogen, sodaß sich eine Dicke von  $12\text{ }\mu$  auf Trockenbasis ergibt. Das so überzogene Blatt wird in einer Breite von 6,5 mm geschlitzt. Die magnetische Schicht überträgt man thermisch auf einen Polyvinylchloridträger von 0,7 mm Dicke und man preßt bei  $160^{\circ}\text{C}$  15 Minuten unter  $150\text{ kg/cm}^2$ , während man gleichzeitig ein

durch Gleichstrom erregtes magnetisches Feld von 2000 Gauß anlegt, und die Karte wird magnetisch angelassen bis auf Umgebungstemperatur ( $23^{\circ}\text{C}$ ) und zwar mit einer Rate von  $10^{\circ}\text{C}$  je Minute, während man den Druck hält. Die Messung der magnetischen Eigenschaften der sich ergebenden Karte ergeben eine Koerzitivität  $H_c$  von 1400 Oersted, eine maximale Remanenzmagnetisierung von 1100 Gauß und ein Vierseitigkeitsverhältnis von 0,87.

Wenn andererseits eine Karte aus dem gleichen überzogenen Blatt in Abwesenheit des magnetischen Feldes bereitet wird, so sind die gemessenen magnetischen Eigenschaften  $H_c$  1000 Oersted,  $B_r$  max 870 Gauß und  $B_r/B_m$  0,68. Die erfindungsgemäße Wirkung wird daraus ersichtlich, daß der Wert für  $B_r$  max um etwa 27% gesteigert ist. Die sich ergebende Karte bietet kein Problem als magnetische Karte, obwohl sie bei hoher Temperatur unter Druck behandelt wurde.

Wo kein Druck in den Arbeitsgängen der Beispiele 1 bis 3 angewandt wird, kann die thermische Übertragung der magnetischen Schicht nicht durchgeführt werden und die Deformierung der Karte ist zu ausgeprägt, um als magnetische Karte verwendet zu werden.

- Patentansprüche -

P a t e n t a n s p r ü c h e

- ① Verfahren zur Herstellung eines magnetischen Aufzeichnungsmaterials, dadurch gekennzeichnet, daß man einen magnetischen Streifen erhitzt und preßt und diesen so auf einen Träger überträgt, wobei nachfolgend auf die Durchführung der Erhitzungs- und Preßbehandlung eine magnetische Anlaßbehandlung erfolgt und zwar in einem magnetischen Feld in einer Richtung, in welcher eine magnetische Aufzeichnung durchgeführt werden soll.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als magnetisches Material ein ferromagnetisches feines Pulver verwendet und zwar Maghemit mit Kobaltzumischung, Magnetit mit Kobaltzumischung oder Berthollid-Ferrioxyd mit Kobaltzumischung.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein feines ferromagnetisches Pulver mit einem Kobaltgehalt von 0,2 bis 35 Atom % verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Anlaßbehandlung während des Übertragens durchführt.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Anlaßbehandlung nach dem Übertragen durchführt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Erhitzungsbehandlung bei einer Temperatur von 50 bis 300°C durchführt.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Preßbehandlung unter einem Druck von 3 bis 300 kg/cm<sup>2</sup> durchführt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein magnetisches Feld anwendet, welches eine Stärke von 100 bis 3000 Gauß besitzt.
  9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Anlaßbehandlung in einer Zeitspanne von 5 Minuten bis zu 3 Stunden durchführt.
  10. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die magnetische Anlaßbehandlung in einer Zeitspanne von 5 Minuten bis zu 3 Stunden durchführt.
  11. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein ferromagnetisches Material verwendet, welches zusätzlich 0,1 bis 20 Atom % einer dritten Komponente enthält.
  12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man als dritte Komponente Mangan, Chrom, Nickel oder Zink verwendet.
-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☒ **FADED TEXT OR DRAWING**

☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.